

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-306893

(43)Date of publication of application : 28.11.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065  
H01L 21/027  
// G03F 7/11  
G03F 7/42

(21)Application number : 08-120060

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1996

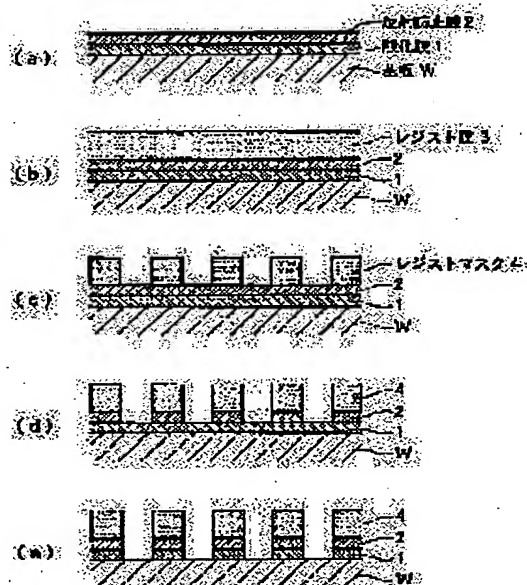
(72)Inventor : OYA TETSUSHI

## (54) METHOD OF REMOVING ANTIREFLECTIVE FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To etch an antireflective film used as a base layer, without deforming a resist mask.

**SOLUTION:** A soln. prepared by dissolving an antireflective film material in an org. solvent is applied on an oxide film 1 formed on a wafer W by a spin coater, etc., and baked to form an antireflective film 2. A resist liq. is applied on this film 2 and dried to form a resist film 3, the film 3 is exposed through a film to specified pattern light, the pattern is developed with an org. alkali water soln. such as 1-10wt.% tetraammonium hydroxide water soln. to obtain a resist mask 4, and the oxide film 1 is plasma-etched with an etchant of N<sub>2</sub> through the resist mask 4 to remove undesired part of the antireflective film 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 0 6 8 9 3

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 11 月 28 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/3065			H01L 21/302	F
21/027			G03F 7/11	501
// G03F 7/11	501		7/42	
7/42			H01L 21/30	574

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 2 0 0 6 0

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 5 月 15 日

(71) 出願人 0 0 0 2 2 0 2 3 9

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

(72) 発明者 大箭 哲史

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

東京応化工業株式会社内

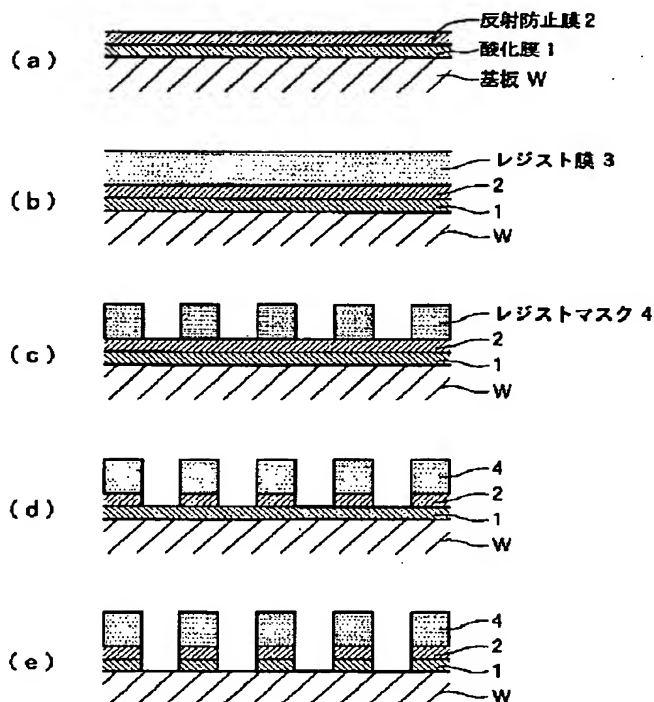
(74) 代理人 弁理士 小山 有 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 反射防止膜の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストマスクの形を崩すことなく下地層としての反射防止膜をエッチングすることができなかった。

【解決手段】 基板 W に形成した酸化膜 1 上に反射防止膜材料を有機溶剤に溶解して調製した溶液をスピニング等により塗布し、バークして反射防止膜 2 を形成する。次いで、反射防止膜 2 の上にレジスト液を塗布し乾燥せしめてレジスト膜 3 を形成する。このレジスト膜 3 にフィルムを介して所定のパターンで露光を施す。この後、例えば 1 ~ 10 重量% テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液のような有機アルカリ水溶液で現像を行い、レジストマスク 4 を得る。次いで、レジストマスク 4 を介して酸化膜 1 を N<sub>2</sub> ガスをエッチャントガスとしてプラズマエッチングし、反射防止膜 2 の不要部分を除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板表面に反射防止膜を形成した後、この反射防止膜上に感光性レジスト膜を形成し、次いでこのレジスト膜に露光及び現像を施すことで所定パターンのマスクを形成し、この後、実質的に窒素ガスのみをエッチャントガスとして前記反射防止膜をマスクを介して除去することを特徴とする反射防止膜の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレジスト膜の下地膜 10 として形成される反射防止膜の除去方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 DRAM等の半導体デバイスは多層配線構造になっており、このような半導体デバイスを製造するには、基板（半導体ウェーハ）上に形成した薄膜を所定のパターンに精度よくエッチングしたりイオンをドーピングすることが必要になる。

【0003】 薄膜を所定のパターンにエッチング等するには、従来にあつては、図 6（a）に示すように基板 W 上に例えば酸化膜 100 を形成し、次いで同図（b）に示すように、酸化膜 100 の上にレジスト液を塗布し乾燥せしめてレジスト膜 101 を形成し、次いで同図

（c）に示すように、このレジスト膜 101 にフィルム 102 を介して所定のパターンで紫外線等を照射（露光）し、次いで現像液で現像を行い、レジスト膜がポジ型であれば露光部分を、ネガ型であれば未露光部分を溶解除去しレジストマスク 102 を得る。そして、同図

（d）に示すように、レジストマスク 102 を介して酸化膜 100 をプラズマエッチングし、酸化膜 100 の不要部分を除去する。

【0004】 ところで、最近では半導体デバイスの集積度を向上させるために、露光に用いる光線も、i 線、遠赤外線、エキシマレーザのように波長の短い光線を用いる傾向にある。しかしながら、露光に用いる光線が短波長になると、レジスト膜を透過した光線が薄膜や基板表面で反射（乱反射）し、レジストパターンの局所的な歪み（ノッチング）や寸法精度の劣化を招く。特に、レジスト膜の下地表面形状が凹凸を有していると、寸法精度の劣化は顕著である。

【0005】 そこで、レジスト膜の下地層として反射防止膜を基板や薄膜上に形成し、反射による寸法精度の劣化のないレジストマスクを作製することが知られている。しかしながら反射防止膜は現像液であるアルカリ水溶液に溶解しないため、現像の際にレジスト膜の一部とともに除去することができない。そのため、現像後にレジストマスクを用いて反射防止膜をエッチングして除去することが必要になる。

【0006】 レジストマスクを用いて反射防止膜をエッチングする場合に、レジストマスクまでエッチングしてしまうと、せっかく高精度にレジストマスクを作製した

意味がなくなってしまう。このためのエッチャントガスとして特開平 8 - 9 7 1 9 1 号公報では O<sub>2</sub> ガスと N<sub>2</sub> ガスのうちの少なくとも一方と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスとの混合ガスを用いることを提案している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記のエッチャントガスを用いて反射防止膜をエッチングした場合、反射防止膜の断面形状において、裾広がりとなり、寸法精度に優れた基板のエッチング処理ができないという問題があり、反射防止膜を垂直性の高い断面形状にエッチングできる反射防止膜の除去方法が望まれている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 従来にあつては、N<sub>2</sub> ガスはそれ自身ではエッチング効果は極めて弱いので、単独で用いることは行われず、エッチングレートをコントロールするために他のガスと混合して用いられているが、反射防止膜のエッチングには極めて有効であることが判明した。

【0009】 本発明は上記の知見に基づいてなしたものであり、基板表面に反射防止膜を形成した後、この反射防止膜上に感光性レジスト膜を形成し、次いでこのレジスト膜に露光及び現像を施すことで所定パターンのマスクを形成し、この後、実質的に窒素ガスのみをエッチャントガスとして前記反射防止膜をマスクを介して除去することを特徴とする。

【0010】 ここで、本発明方法によって除去される反射防止膜を形成する材料としては、特に制限されるものではないが、例えば以下のものが挙げられる。

① 紫外線吸収剤と、ポリアミン酸、ポリブテンスルホン酸又はグリシジルメタクリレートとメタクリレートとの共重合体。

② ジフェニルアミン誘導体とメラミン誘導体とを酸触媒の存在下で縮合して得られる樹脂を含有するもの。

③ ポリ（ $\alpha$ -シアノ酢酸ビニル）を用いたもの。

④ 無水マレイン酸とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を用いたもの。

⑤ ポリスルホンやメラミン-ホルムアルデヒド樹脂などの架橋剤を含むもの。

⑥ 架橋形成官能基を有する化合物と紫外線吸収剤とを含有するもの。

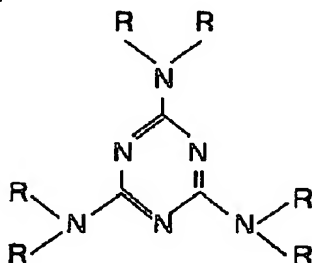
上記の反射防止膜の材料としては、架橋形成官能基を有する化合物と紫外線吸収剤とを含有するものが、反射光を十分に抑制するとともに反射防止膜上に感光性レジスト膜を形成する際にインターミキシングによる変質層が生じないため特に好ましい。

【0011】 また、架橋形成官能基を有する化合物としては、例えばメチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン、尿素、グアナミン、グリコールウリル、スニシリルアミド、エチレン尿素等を挙げることができる。これらはメラミン、尿素、

グアナミン、グリコールウリル、スニシリアルミド、エチレン尿素を沸騰水中でホルマリンと反応させてメチロール化、あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシ化することにより容易に合成できる。特に以下の化学式で示される化合物が架橋反応性に優れるため好ましい。

【 0 0 1 2 】

【 化 】



式中の R は独立して水素原子、メルロー基、アルコキシメチル基を示すが、分子中に存在する R の中の少なくとも 2 個はメチロール基又はアルコキシメチル基である。

【 0 0 1 3 】 また、架橋形成官能基を有する化合物は二量体または三量体として存在してもよく、メラミン環 1 個当りのメチロール基又はアルコキシメチル基の数は平均 3 以上 6 未満が好ましい。このようなメラミン誘導体は、メラミン環 1 個当たりメトキシメチロール基が平均 3.7 個置換されている MX-750、メラミン環 1 個当たりメトキシメチロール基が平均 3.7 個置換されている MW-30 (いずれも三和ケミカル社製) 等が使用できる。

【 0 0 1 4 】 一方、紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、アゾ系、アゾメチル系、スルホン系、スルホキシド系、ポリエン系、アントラキノン系などの公知のものが使用できる。具体的には 2-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2,2,4,4'-テトラヒドロキキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、3-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)ナフタリジン、2-ヒドロキシ-5-クロロ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、2,4-ジヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、3-ニトロ-4-ヒドロキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、

4-ヒドロキシ-2-メチル-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、3-ヒドロキシ-4-メトキシ-N-(4-ジエチルアミノベンジリデン)アニリン、4-ジエチルアミノ-N-(3-ヒドロキシ-4-メトキシベンジリデン)アニリンなどのアゾメチン系、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,6-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのスルホン系、ビス(2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,4,6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのスルホキシド系を挙げることができる。これらの紫外線吸収剤は、単独又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 1 5 】 また、反射防止膜材料は上記構成成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルアミルケトン、メチルイソシアミルケトン、2,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールまたはジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、或いはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体、ジオキサンのような環状エーテル類、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 1 6 】 また、本発明で使用される反射防止膜材料としては、市販されている BARL i シリーズ (ヘキス

ト社)やARCシリーズ(ブリューワサイエンス社製)やSWKシリーズ(東京応化工業社製)が有効に用いることができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。先ず図1に基づいて反射防止膜材料を用いたリソグラフィー方法について説明すると、図1(a)に示すように基板Wに形成した酸化膜1上に反射防止膜材料を有機溶剤に溶解して調製した溶液をスピンコータ等により回転塗布した後、100～300℃でバークし0.05～0.3μmの膜厚の反射防止膜2を形成する。

【0018】次いで同図(b)に示すように、反射防止膜2の上にレジスト液を塗布し乾燥せしめてレジスト膜3を形成する。レジスト液はネガ型、ポジ型いずれでもよい。具体例を以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

①ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト。

②露光により酸を発生する化合物、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト。

③露光により酸を発生する化合物、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト。

④露光により酸を発生する化合物、酸の作用により架橋性能を発揮する架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト。

【0019】次いで同図(c)に示すように、このレジスト膜3にフィルムを介して所定のパターンで露光を施す。光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプ、エキシマレーザステッパ等がある。また、電子線を走査しながら照射するようにしてもよい。

【0020】この後、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような有機アルカリ水溶液で現像を行い、レジスト膜がポジ型であれば露光部分を、ネガ型であれば未露光部分を溶解除去し、同図(c)に示すようなレジストマスク4を得る。

【0021】同図(d)に示すように、レジストマスク4を介して反射防止膜2を、実質的に窒素ガスのみをエッチャントガスとしてプラズマエッチングし、反射防止膜2の不要部分、即ち、レジストマスク4で被覆されていない部分を選択的に除去する。ここで、実質的に窒素ガスのみとは、プラズマエッチングの処理条件にもよるが、供給ガス中95容量%以上であることが望ましい。前記未満であるとレジストマスク4も除去される傾向にあり好ましくない。また混合することのできる他の供給ガスとしてはO<sub>2</sub>、He、Ar、CF<sub>4</sub>などがある。エッチングの際の圧力は10Pa以下とすることが好ましく、この圧力を超えると反射防止膜2がレジストマスク4に

忠実にエッチング除去されない傾向にあり好ましくない。また、本発明方法で使用されるプラズマエッチング装置としては、限定されるものではなく、プラズマにより被処理物をエッチング処理する装置であればどのようなものでも使用することができるが、処理チャンバー内の被処理物を置く載置台に高周波電源が接続される構造を有するバイアス型プラズマエッチング装置は垂直形状の断面を有する反射防止膜を得られやすいため好ましく使用できる。

【0022】次いで、同図(e)に示すように、レジストマスク4を介して酸化膜1を塩素系ガスをエッチャントガスとしてプラズマエッチングし、酸化膜1の不要部分を除去する。尚、エッチングする対象は酸化膜に限らない。また、レジスト膜3に対してシリル化処理を施しておくことも可能である。シリル化処理としては、レジスト膜をパターンニングした後、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、他の多官能性シラザン類などのシリル化剤の蒸気に、30～100℃の範囲の温度で1～60分間レジスト膜を曝すことによつて行うことができる。

【0023】次に具体的な実施例と比較例について説明する。

(実施例1) シリコンウェーハ上に、反射防止膜形成材料であるSWKT5D60(東京応化工業社製)をスピンナー塗布して、90℃で90秒間乾燥処理した後、180°で5分間加熱し、膜厚0.1μmの反射防止膜を形成した。次いで、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型レジストであるTSMR-iP3300(東京応化工業社製)を反射防止膜上にスピンナー塗布して、90℃で90秒間乾燥し、膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜をNSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介して、露光した後、110℃で90秒間の加熱処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、0.28μm、0.3μm、0.35μm、0.4μm及び0.5μmのレジストパターンを形成した。次に、バイアス型プラズマエッチング装置TSS-1101(東京応化工業社製)を用いて、N<sub>2</sub>ガスの流量:20sccm、圧力:0.8Pa、RFバイアス出力:100W(マイクロ波出力:500W)、ステージ温度:5℃の条件で、90秒間ドライエッチングを行い、エッチングパターンを形成した。

【0024】図2にパターン幅0.30μmの断面を示す。尚、図2において(a1)はパターン中央部の電子顕微鏡写真、(a2)は(a1)の電子顕微鏡写真に基づいて作成した図、(b1)はパターン周辺部の電子顕微鏡写真、(b2)は(b1)の電子顕微鏡写真に基づいて作成した図である。

【0025】(実施例2) 実施例1で使したエッチン

グ装置とエッチング条件を、バイアス型エッチング装置 TM-800 (東京応化工業社製) を用いて  $N_2$  ガスの流量:  $20\text{ sccm}$ 、出力:  $500\text{ W}$ 、RF バイアス出力:  $30\text{ W}$ 、圧力:  $1.3\text{ Pa}$ 、ステージ温度:  $5^\circ\text{C}$  及びエッチング時間:  $120$  秒に代えた以外は実施例 1 と同様の操作で反射防止膜のエッチングパターンを形成した。図 3 にパターン幅  $0.28\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す。尚、図 3 の (a1)、(a2)、(b1) 及び (b2) については実施例 1 と同様である。

【0026】 (比較例 1) 実施例 1 と同様に  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  のレジストパターンを形成し、この後、実施例 1 で使用した  $N_2$  ガスを、 $CF_4$  と  $CHF_3$  と  $He$  との混合ガスに代え、 $CF_4 : CHF_3 : He = 25 : 25 : 100$  ( $\text{sccm}$ ) の流量で供給した以外は実施例 1 と同様の操作で反射防止膜のエッチングパターンを形成した。

【0027】 図 4 にパターン幅  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す。尚、図 4 の (a1)、(a2)、(b1) 及び (b2) については実施例 1 と同様である。

【0028】 (比較例 2) 実施例 1 と同様に  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  のレジストパターンを形成し、この後、実施例 1 で使用した  $N_2$  ガスを、 $Ar$  ガ스에代えた以外は実施例 1 と同様の操作で反射防止膜のエッチングパターンを形成した。

【0029】 図 5 にパターン幅  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す。尚、図 5 の (a1)、(a2)、(b1) 及び (b2) については実施例 1 と同様である。

【0030】

【発明の効果】 図 2 ~ 図 5 から明らかなように、本発明によれば、パターンの周辺部までレジスト膜が細るなどの不具合を生じることなく、反射防止膜を除去できるとともに、反射防止膜の断面は垂直形状となることが分る。これに対し、 $CF_4$  と  $CHF_3$  と  $He$  との混合ガスを用いた場合には、レジスト膜自体がエッチングされるとともに、反射防止膜の断面形状は、裾広がりとなり、実用的でないことが分る。また、 $Ar$  を用いた場合にも、反射防止膜の断面形状は裾広がりとなり、実用性に乏しいことが分る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のリソグラフィー方法を説明した図

【図 2】 実施例 1 のパターン幅  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す図

【図 3】 実施例 2 パターン幅  $0.28\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す図

【図 4】 比較例 1 のパターン幅  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す図

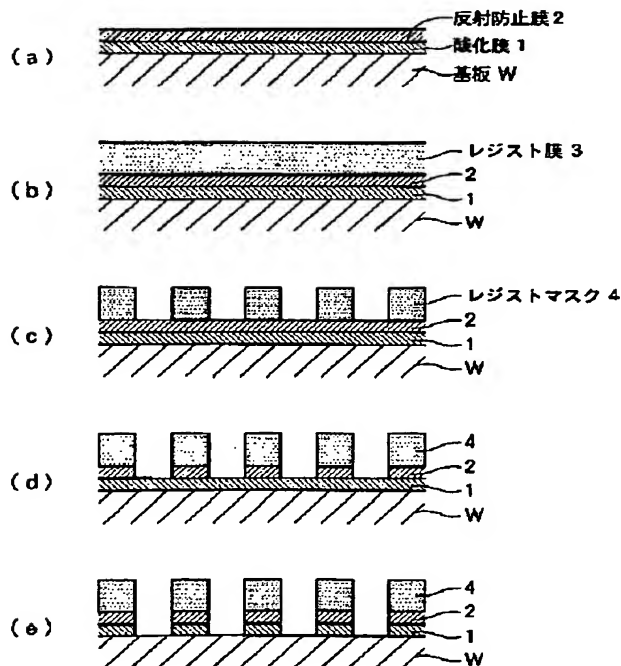
【図 5】 比較例 2 のパターン幅  $0.30\text{ }\mu\text{m}$  の断面を示す図

【図 6】 従来のリソグラフィー方法を説明した図

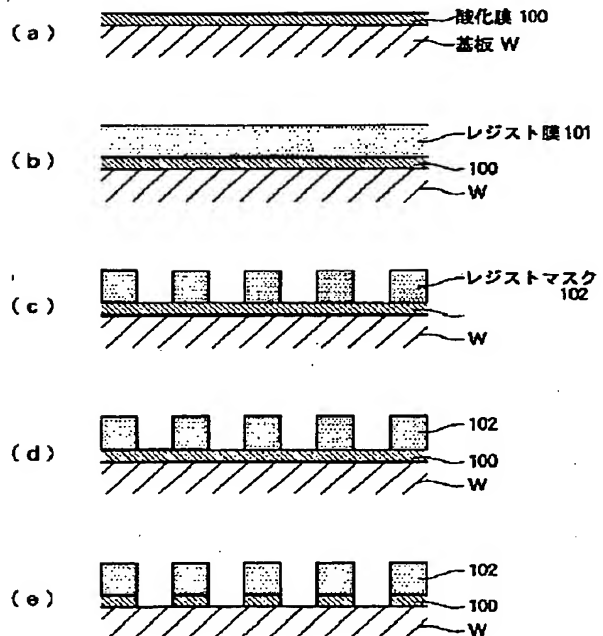
【符号の説明】

1 … 酸化膜、2 … 反射防止膜、3 … レジスト膜、4 … レジストマスク、W … 基板。

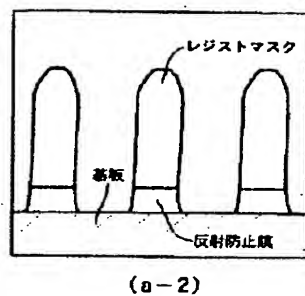
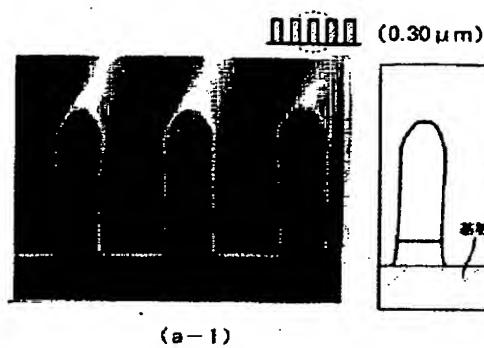
【図 1】



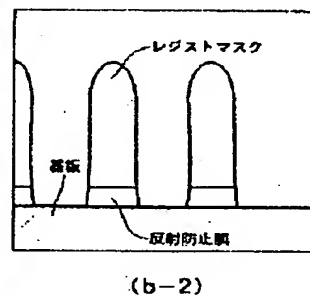
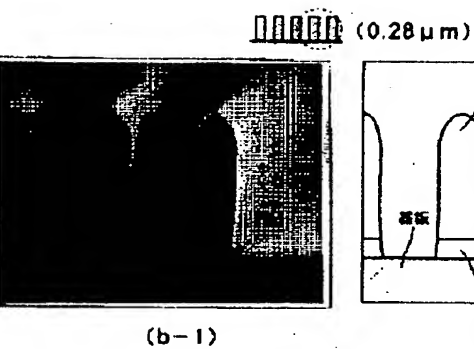
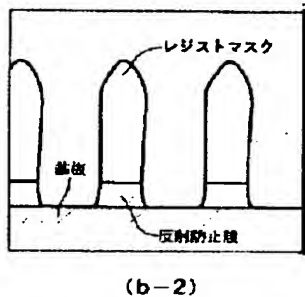
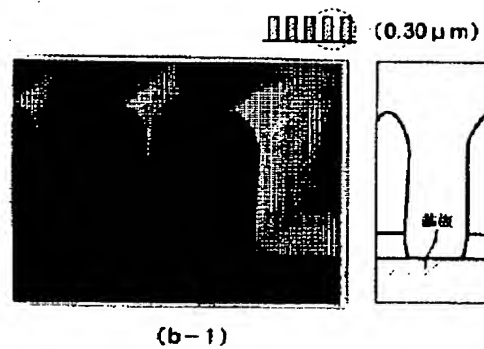
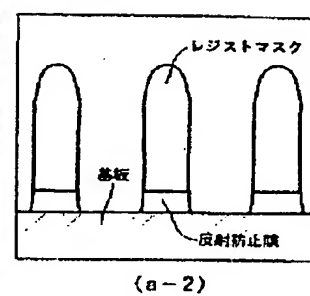
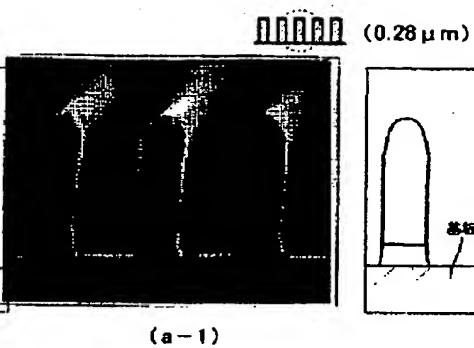
【図 6】



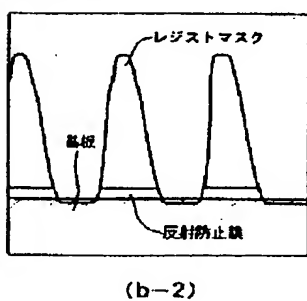
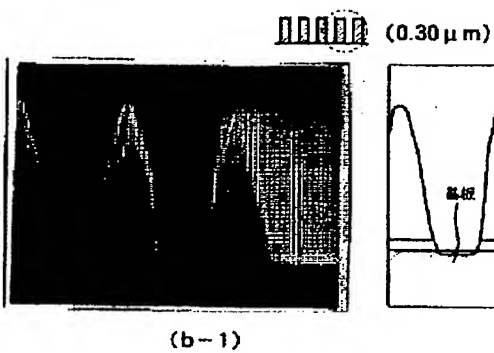
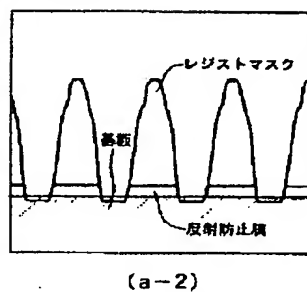
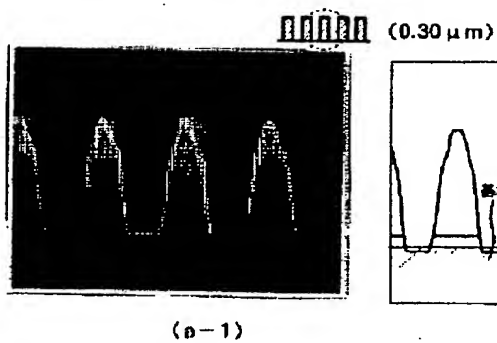
【図 2】



【図 3】



【図 4】





【図 5】

